

(WiGBL S. 175)

AUSGEGEBEN AM
12. MAI 1955



PATENTSCRIPT

KLASSE 12 0 GRUPPE 21

Dr. Felix Schlenker, Wiesbaden-Biebrich
ist als Erfinder genannt worden

Verfahren zur Herstellung von Ricinenöl

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 27. Januar 1951 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 6. November 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 14. April 1955

Ricinolsäure spaltet, wie bereits von Kraft, Bericht der dtsh. chem. Ges., Bd. 21, S. 2730, festgestellt wurde, leicht ein Molekül Wasser ab. Das heißt, man gewinnt nach der Dehydratisierung der Ricinolsäure eine Oktadecadiensäure, wobei die neu gebildete Doppelbindung in Konjugation zu der bereits vorhandenen treten kann. Diese 9, 11-Linolsäure führt allgemein den Namen »Ricinensäure« und kann durch Veresterung mit einem Polyalkohol, wie Glycerin, leicht in den Neutral-ester übergeführt werden, der ein holzöartiges Produkt darstellt und als Ricinenöl weitgehende Bedeutung erreicht hat.

15 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{CH}$
 $= \text{CH}(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ Ricinolsäure
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}$
 $= \text{CH}(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ Ricinensäure

J. Scheiber (deutsche Patentschriften 512 822; 512 895; 513 309; 513 540) stellte Ricinenöl durch Verseifen von Ricinusöl, Dehydratisierung der freigesetzten Ricinolsäure und Wiederveresterung der gebildeten Ricinensäure mit Glycerin dar. Spätere Verfahren, insbesondere amerikanische, beschreiben die Herstellung von Ricinenöl durch direkte Dehydratisierung von Ricinusöl mittels Katalysatoren, wobei bereits die verschiedensten Katalysatoren genannt worden sind.

Gegenüber den bekannten Katalysatoren wurde nun gefunden, daß Mischungen von Natriumbisulfat und Borsäure als Dehydratisierungskatalysatoren für die Herstellung heller, niedrigviskoser und gut trocknender Ricinenöle besonders gut geeignet sind. Natriumbisulfat für sich erzeugt Öle niedriger Viskosität, aber dunkler Farbe. Durch Verwendung eines Mischkatalysators, bestehend

aus Natriumbisulfat und Borsäure, kann man bei passend gelenkten Mischungsverhältnissen der beiden Katalysatorkomponenten hingegen Ricinenöl niedriger Viskosität und heller Farbe herstellen, die auch in der Trocknung ein auffallend gutes Verhalten zeigen.

Durchgeführte Vergleichsversuche zeigen, daß Natriumbisulfat in der Katalysatorwirkung der Borsäure überlegen ist; während mit Natriumbisulfat der Jodzählhöchstwert bereits nach 1 bis 2 Stunden erreicht wird, liegt dieser bei Borsäure tiefer und wird erst nach 3 bis 4 Stunden erzielt. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich bei der Betrachtung der Dienzahl. Durch eine Mischung der beiden Katalysatoren wird nicht nur ein wesentlich erhöhter Jodzählhöchstwert bei kürzester Reaktionszeit erreicht, sondern vor allem auch die durch Natriumbisulfat bewirkte nachteilige Farbverschlechterung des Öls beseitigt. So verläuft beim Arbeiten mit einer Mischung aus 1% Natriumbisulfat und 0,5% Borsäure die Dehydratisierung des Ricinusöls geradezu vollkommen, da der Jodzählhöchstwert von 136 bereits nach 1 Stunde Erhitzung ohne merkliche Farbvertiefung des Reaktionsproduktes im Vergleich zur Farbe des Ausgangsöls erreicht wird.

Der Arbeitsprozeß vollzieht sich in der Weise, daß das zu dehydratisierende Ricinusöl mit entsprechenden Mengen der Katalysatoranteile versetzt und die Wasserabspaltung unter Rühren und unter indifferenten Gasatmosphäre bei 250 bis 290°, vorzugsweise etwa 260 bis 270°, innerhalb 1 bis 2 Stunden durchgeführt wird. Nach der Dehydratisierung kühlt man ebenfalls unter Kohlendioxyd- oder einer anderen indifferenten Gasatmosphäre auf normale Temperatur ab und reinigt das erhaltene Ricinenöl durch Auswaschen mit Wasser von ungefähr 80° von den Katalysatoranteilen.

An Stelle von Orthoborsäure können auch Borsäureanhydrid, Borax, Ammoniumborat oder andere Borverbindungen verwendet werden.

Beispiel 1

3000 Gewichtsteile Ricinusöl werden mit 30 Gewichtsteilen Natriumbisulfat und 15 Gewichtsteilen

Orthoborsäure versetzt, auf 270° unter indifferenten Gasatmosphäre erhitzt und 120 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Das Dehydratationswasser wird dabei in einer Kältefalle aufgefangen. Nach Abkühlen auf normale Temperatur wird das gebildete Ricinenöl mit Wasser von ungefähr 80° katalysator- und säurefrei gewaschen. Das Öl hat eine Farbzahl von etwa 12 nach Dr. E. Fonrobert und Dr. F. Pallau (Farbenzeitung Bd. 31, 1925/26, S. 967 bis 971 und 1354), eine Säurezahl unter 10, eine Jodzahl (Hanus) von etwa 139, eine Viskosität bei 20° von 18 bis 24 cP/Tol. 2:1 und besitzt gut trocknende Eigenschaften.

Beispiel 2

1000 Gewichtsteile Ricinusöl werden mit 20 Gewichtsteilen Natriumbisulfat und 20 Gewichtsteilen Borax versetzt auf 270° erhitzt, 60 Minuten auf dieser Temperatur belassen und wie im Beispiel 1 weiterbehandelt. Die Kennzeichen des vom Katalysator gereinigten Öls sind: Farbzahl = 10 bis 25, Säurezahl unter 10, Jodzahl (Hanus) = 135 bis 192, Viskosität bei 20° = 17 bis 25 cP/Tol. 2:1. Das Öl trocknet innerhalb 24 Stunden zu klebfreien Filmen.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Ricinenöl durch Wasserabspaltung aus Ricinusöl mittels Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß Ricinusöl mit einer Mischung von Natriumbisulfat und Borsäure oder einer anderen Borverbindung als wasserabspaltender Katalysator erhitzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Ricinusöl mit 1% Natriumbisulfat und 0,5% Borsäure auf Temperaturen von etwa 250 bis 290°, vorzugsweise 260 bis 270°, erhitzt wird.

Angezogene Druckschriften:

Französische Patentschrift Nr. 831 570; Industrial and Engineering Chemistry Bd. 32, 1940, S. 555 bis 558.